

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2.105.981
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)
②1 N° d'enregistrement national : 71.30711
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 24 août 1971, à 16 h 10 mn.
Date de la décision de délivrance 4 avril 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 17 du 28-4-1972.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 27/00.
- ⑦1 Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux États-Unis
d'Amérique.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse.
- ⑤4 Procédé de silylation de polymères organiques vinyliques.
- ⑦2 Invention de :
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
25 août 1970, n. 66.894 au nom de John Carlton Saam.*

La présente invention concerne la préparation de polymères organiques vinyliques comportant des groupes fonctionnels organosilyles.

L'introduction de groupes fonctionnels contenant du silicium dans des polymères organiques vinyliques est désirable pour accroître l'utilité des polymères organiques vinyliques. L'utilisation de groupes fonctionnels hydrolysables contenant du silicium introduit la possibilité pour le polymère organique vinylique d'être réticulé à la température ambiante. Ainsi, un objet de la présente invention est de fournir un procédé pour introduire des groupes organosilyles dans des polymères organiques vinyliques. D'autres objets de l'invention résulteront encore de la description ci-après.

L'invention concerne un procédé de silylation de polymères organiques vinyliques caractérisé en ce qu'on polymérise des monomères organiques vinyliques par amorçage à l'aide de radicaux libres en présence d'un composé choisi parmi les composés organiques du silicium des formules $X_{3-x}R'_xSiRY$ et $(X_{3-x}R'_xSiRS)_2$ où R' est un radical hydrocarboné monovalent exempt d'insaturation aliphatique et ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclusivement, R est un radical hydrocarboné divalent exempt d'insaturation aliphatique et ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclusivement, X est un radical hydrolysable monovalent, x est 0, 1 ou 2 et Y est un groupe activé par les radicaux libres ayant une constante de transfert de chaîne supérieure à 10^{-3} .

La polymérisation de monomères organiques vinyliques au moyen d'inducteurs à radicaux libres est bien connue de l'homme de l'art. Par exemple, les monomères organiques vinyliques peuvent être polymérisés par amorçage par des radicaux libres en utilisant un peroxyde, comme un peroxyde organique, des rayons ultraviolets, le triphénylméthane, des composés de diazonium, des persulfates, des azobisnitriles aliphatiques, la chaleur et un rayonnement à grande énergie. Comme ces procédés de polymérisation sont bien connus de l'homme de l'art, il n'est pas nécessaire qu'on en donne ici des descriptions détaillées. Les polymérisations peuvent être effectuées par polymérisation en masse, polymérisation dans un solvant organique, polymérisation en émulsion et polymérisation en suspension. Toutefois,

la technique particulière de polymérisation doit tenir compte des groupes hydrolysables fixés sur l'atome de silicium. Quand des systèmes aqueux doivent être utilisés, la présence d'agents catalytiques pour l'hydrolyse des groupes hydrolysables doit être évitée. On doit tenir compte aussi du groupe hydrolysable particulier. Par exemple, les composés alcoylés du silicium sont moins sensibles à l'hydrolyse en l'absence d'un catalyseur que la plupart des autres groupes hydrolysables sur le silicium. Par conséquent, dans les polymérisations en émulsion et dispersion aqueuse, X est de préférence un groupe alcoxy. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'exclure d'autres groupes hydrolysables des polymérisations utilisant l'eau si on ne désire pas conserver les groupes hydrolysables à l'état inaltéré dans le produit polymérisé résultant.

Le procédé de polymérisation des monomères organiques vinyliques par amorçage par radicaux libres est modifié dans la mesure où est présent durant la polymérisation un composé organique du silicium d'une classe définie qui a une constante de transfert de chaîne supérieure à 10^{-3} . La présence de ce composé organique du silicium particulier durant la polymérisation par radicaux libres des monomères organiques vinyliques donne des polymères organiques vinyliques ayant des groupes fonctionnels terminaux contenant du silicium.

Les composés organiques du silicium particuliers ayant une constante de transfert de chaîne supérieure à 10^{-3} et utilisables dans la présente invention ont une formule $X_{3-x}R'_xSiRY$ ou $(X_{3-x}R'_xSiRS)_2$ où R' , R , X , x et Y sont tels que définis ci-dessus. Des exemples de R' sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, phényle, octyle, octadécyle, benzyle, naphtyle, xényle, cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, tolyle, xylle, 4-isopropylphényle et 2-phénylpropyle. Des exemples de R sont les groupes méthylène, éthylène, propylène, butylène, hexylène, octadécylène, phénylène, tolylène, xylène, xénylène, naphtylène, cyclohexylène, $-CH_2C_6H_4-CH_2-$ et $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2-$.

X peut être n'importe quel groupe hydrolysable, comme des atomes d'halogènes tels que F, Cl, Br, ou I; des groupes de la formule $-OZ$ où Z est n'importe quel groupe hydrocarboné ou hydrocarboné halogéné de 1 à 18 atomes de carbones, n'importe

quel radical éther hydrocarboné, n'importe quel radical acyle ou n'importe quel radical N,N-amino. X peut être aussi n'importe quel radical amino, n'importe quel radical cétoxime de la formule $-OH=CH_2$ ou $-OH=CH'$ où M est n'importe quel radical monovalent Z hydrocarboné ou hydrocarboné halogéné et M' est n'importe quel radical hydrocarboné divalent dont les deux valences sont liées au carbone, des groupes uréido de la formule $-N(M)CONH''_2$ dans laquelle M est tel que défini ci-dessus et M'' est H ou l'un quelconque des radicaux M; des groupes carbamate de la formule $-OOCNH''$ dans laquelle M et X'' sont tels que définis ci-dessus, ou des radicaux amides carboxyliques de la formule $-NHCO(H'')$ dans laquelle M et M'' sont tels que définis ci-dessus. X peut être aussi le groupe sulfate ou des groupes esters sulfates de la formule $-OSO_2(OM)$ dans laquelle M est tel que défini ci-dessus; le groupe cyano; le groupe isocyanate; et le groupe phosphate ou des groupes esters phosphates de la formule $-OPO(OM)_2$ dans laquelle M est tel que défini ci-dessus.

Le terme "groupe hydrolysable" désigne n'importe quel groupe fixé sur le silicium qui est facilement hydrolysé par l'eau à la température ambiante.

Y inclut n'importe lesquels des groupes qui sont activés par les inducteurs à radicaux libres et ont une constante de transfert de chaîne supérieure à 10^{-3} . Par exemple, Y peut être un groupe bromure, mercapto ou amino. La détermination des constantes de transfert de chaîne est bien connue dans la chimie des polymères et les composés organiques du silicium de la présente invention ont des constantes de transfert de chaîne similaires à celles des composés organiques de la formule HR_3Y .

Les monomères organiques vinyliques polymérisables ou copolymérisables comprennent la classe du styrène, comme le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le 4-bromostyrène, le 4-chloro-3-fluorostyrène, le 2-chlorostyrène, le 2,5-dichlorostyrène, le 2,5-difluorostyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le 4-éthoxystyrène, le 4-hexyldécylstyrène, le 3-hydroxyméthylstyrène, le 4-iodostyrène, le 4-isopentoxystyrène, le 4-nonadécylstyrène, etc.. D'autres monomères organiques contenant un groupe vinyle comprennent l'éthylène, le propylène, le cyclohexène, le divinylbenzène, l'indène, l'hexadécène, le

tétrafluoroéthylène, le chlorure de vinyle, le trifluorochloro-éthylène, le chlorure d'allyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le diéthylchloroéthylène, le chloro-cyclohexène, le crotonaldéhyde, l'aldéhyde acrylique, l'aldéhyde
5 cinnamique, l'alcool allylique, le cyclohexénol, le 4-méthyl-pentén-3-ol-1, l'alcool cinnamique, le pentén-4-ol-2, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide vinylacétique, l'acide cinnamique, l'acide maléique, l'oxyde d'allyle et d'éthyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de
10 méthyle, l'acétate de vinyle, l'acétate d'allyle, le crotonamide, l'acrylamide, le cinnamamide, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le cinnamonitrile, la vinyl diméthylamine, le sulfure de vinyle et de méthyle, l'oxyde de vinyle et de méthyle, la méthylvinylcétone, l'allyl-acétone, l'oxyde de perfluoro-
15 vinyle et de méthyle, l'isocyanate d'allyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, l' α -chloro-acrylate de méthyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de dihydroperfluorobutyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de calcium, l'acrylate de
20 sodium, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de dodécyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'hexyldécyle, l'acrylate de tétradécyle, le diméthacrylate, le méthacrylate de 2-n-tert-butylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-butyle, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de 2-chloroéthyle, le méthacrylate de 3,3-diméthylbutyle, le méthacrylate de 2-éthyl-
25 hexyle, le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, le méthacrylate de pentyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de propyle, le benzoate d'allyle, le
30 butyrate de vinyle, le stéarate de vinyle, le benzoate de vinyle, des fumarates de dialcoyles, des maléates de dialcoyles, le bromure de vinylidène, le vinylnaphtalène et la vinylpyridine.

Les produits préparés par le présent procédé contiennent des groupes silyles dans les positions terminales. On
35 peut illustrer ces produits en tant que type en décrivant certaines des réactions qu'on pense se produire dans le procédé de silylation de la présente invention. Dans les réactions suivantes, I est l'inducteur et C=C est le monomère organique
40 vinylique.

- (1) $I\cdot + C=C \rightarrow IC-C\cdot$
 (2) $IC-C\cdot + n(C=C) \rightarrow IC-C(C-O\cdot)_n$
 (3) $IC-C(C-C)_n\cdot + X_{3-x}R'_xSiRY \rightarrow IC-C(C-C)_nRSiR'_xX_{3-x} + Y\cdot$
 (4) $Y\cdot + (C=C) \rightarrow YC-C\cdot$
 5 (5) $YC-C\cdot + nC=C \rightarrow YC-C(C-C)_n\cdot$
 (6) $2YC-C(C-C)_n\cdot \rightarrow YC-C(C-C)_{2n}C-CY$

Par conséquent, le produit contiendra des polymères organiques vinyliques ayant un seul groupe silyle. Toutefois, quand on utilise $X_{3-x}R'_xSiRSSRSiR'_xX_{3-x}$, $\cdot SRSiR'_xX_{3-x}$ remplacera $Y\cdot$ dans
 10 les équations ci-dessus et le produit contiendra un polymère organique vinylique avec un seul groupe silyle et des polymères organiques vinyliques avec deux groupes silyles.

Les produits obtenus par le procédé ont des groupes fonctionnels hydrolysables contenant du silicium et en consé-
 15 quence d'autres réactions ou des condensations grâce à ces groupes donnent aux polymères organiques vinyliques la capacité de réagir à la température ambiante, de durcir à la température ambiante, d'allonger leur chaîne à la température ambiante et les polymères organiques vinyliques thermoplastiques auront
 20 donc une dimension supplémentaire. Par exemple, les polymères organiques vinyliques thermoplastiques ayant des groupes silyles peuvent être mis à réagir avec des polymères de silicone réactifs comme un polydiméthylsiloxane à groupes terminaux hydroxyles, des résines d'organosiloxanes hydroxylés, etc.,
 25 pour former des copolymères qui peuvent être utilisés dans la préparation de peintures, de revêtements, etc.. Les polymères organiques vinyliques thermoplastiques ayant les groupes silyles présentent des propriétés d'adhérence aux matières céramiques et aux surfaces métalliques.

30 Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment l'invention peut être mise en oeuvre.



EXEMPLE 1

Une émulsion de 50,0 g de styrène, 100 g d'eau, 1,0 g de laurylsulfate de sodium, 0,052 g de persulfate de po-
 35 tassium, 0,052 g de phosphate de sodium et 5,0 g de $\underline{[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2S]}_2$ est agitée sous atmosphère d'azote à 70°C pendant 2 heures et ensuite à 95°C pendant 2 heures. Une portion du polymère émulsionné résultant est coagulée avec du $CaCl_2$ pour donner un polymère réticulé contenant 30% en poids

de matières extractibles par utilisation d'une extraction continue au benzène. Le polymère émulsionné contient 70% en poids des molécules de polystyrène avec des groupes terminaux -SCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ qui se réticulent grâce à la fonctionnalité silicium-méthoxy. L'eau est éliminée par évaporation d'une portion de 31 g du polymère en émulsion ci-dessus à laquelle on a ajouté 0,05 g d'octanoate stanneux comme catalyseur de condensation. Le produit résultant est un polymère réticulé vitreux et dur qui contient seulement 20% en poids de matières extractibles par le benzène. Le polymère contenait donc 80% en poids des molécules de polystyrène avec des groupes terminaux -SCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ qui se sont réticulés grâce à la fonctionnalité silicium-méthoxy. La constante de transfert de chaîne pour $\left[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \right]_2$ est de $11,8 \times 10^{-3}$.

15 EXEMPLE 2

On polymérise du méthacrylate de méthyle dans des ampoules scellées à $79,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Le mélange de polymérisation est composé de 5 g de méthacrylate de méthyle, $8,2 \times 10^{-5}$ g d'azobisisobutyronitrile et le composé du silicium défini ci-dessous dans la quantité indiquée.

Composé du silicium	Constante de transfert de chaîne	Quantité, g	Groupe terminal du polyméthacrylate de méthyle
(CH ₃ O) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	693×10^{-3}	0,001	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃
$\left[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \right]_2$	$2,58 \times 10^{-3}$	0,15	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃
(CH ₃ O) ₃ Si-  -CH ₂ Br	$2,98 \times 10^{-3}$	0,15	-CH ₂ -  -Si(OCH ₃) ₃

EXEMPLE 3

30 On polymérise du styrène dans des ampoules scellées à $79,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Le mélange de polymérisation est composé de 5 g de styrène, $7,9 \times 10^{-5}$ g d'azobisisobutyronitrile et le composé du silicium défini ci-dessous dans la quantité indiquée.

Composé du silicium	Constante de transfert de chaîne	Quantité, g	Groupe terminal du polystyrène
(CH ₃ O) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	5900×10^{-3}	$7,85 \times 10^{-5}$	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃
$\left[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \right]_2$	$11,8 \times 10^{-3}$	0,078	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃

EXEMPLE 4

Quand les composés suivants du silicium ayant des constantes de transfert de chaîne supérieures à 10^{-3} sont substitués aux composés du silicium dans l'Exemple 3, on obtient du polystyrène ayant les groupes terminaux indiqués.

	<u>Composé du silicium</u>	<u>Groupe terminal</u>
5	$\text{[(CH}_3\text{O)}_3\text{Si-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-S]}_2$	$-\text{S-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$
	$\text{Cl(CH}_3\text{)}_2\text{SiCH}_2\text{SH}$	$-\text{SCH}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{Cl}$
10	$(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiC}_8\text{H}_{16}\text{SH}$	$-\text{SC}_8\text{H}_{16}\text{Si(C}_6\text{H}_5\text{)}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCH}_3)_2$
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH(CH}_3\text{)}_2)_3$
15		

REVENDICATIONS

1. Procédé de silylation de polymères organiques vinyliques, caractérisé en ce qu'on polymérise des monomères organiques vinyliques par amorçage à l'aide de radicaux libres
- 5 en présence d'un composé choisi parmi les composés organiques du silicium des formules $X_{3-x}R'_xSiRY$ et $(X_{3-x}R'_xSiRS)_2$ dans lesquelles R' est un radical hydrocarboné monovalent exempt d'insaturation aliphatique et ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclusivement, R est un radical hydrocarboné divalent exempt
- 10 d'insaturation aliphatique et ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclusivement, X est un radical hydrolysable monovalent, x est 0, 1 ou 2 et Y est un groupe activé par les radicaux libres ayant une constante de transfert de chaîne supérieure à 10^{-3} .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
- 15 en ce que Y est un groupe mercapto ou un atome de brome.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que X est un groupe méthoxy, R est un groupe propylène ou $-C_6H_4CH_2-$ et x est 0.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
- 20 en ce que le composé organique du silicium est $\angle(CH_3O)_3SiCH_2-CH_2CH_2S\angle_2$ ou $\angle(CH_3O)_3SiC_6H_4S\angle_2$.
5. Polymères organiques vinyliques silylés produits à l'aide d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)